

明 細 書

セルロースIIリン酸エステル及びそれを用いた金属吸着材

技術分野

- [0001] 本発明は、溶液中の金属イオンを効率よく吸着する天然素材由来のリン酸エステル、その製造法、これを用いた金属吸着材及び該金属吸着材を用いた金属吸着装置に関する。

背景技術

- [0002] 金属吸着材として、金属イオンを吸着する官能基がそれを固定する担体と化学的に結合した素材、該官能基を有する低分子化合物を担体が包括して溶出しないようにした素材等が知られている。この金属吸着官能基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、アミノ基、チオール基、リン酸基等がある。金属吸着官能基の種類によって吸着しやすい金属種が異なり、スルホン酸基は主としてカリウム、ナトリウム等の1価の金属イオンを吸着し、カルボキシル基及びリン酸基はカルシウム、マグネシウムを含む金属全般を吸着する。アミノ基、イミノ基及びチオール基は重金属の吸着が強いといわれる。従って、吸着する金属種に応じて金属吸着官能基の選定が行われている。
- [0003] また、担体にも種々あり、スチレン樹脂、アクリル樹脂等のビニル系樹脂、天然素材であるセルロース(粉末、繊維、ゲル)、キチン、キトサン、羊毛等が用いられている。金属吸着材の製造においては、合成の容易さ、品質の均質性の面から、金属吸着官能基を重合性モノマーに導入した後に重合して製造する場合が多く、これらはイオン交換樹脂やキレート樹脂として知られている。また、原料及び製造価格の安さから、セルロース、羊毛等の天然素材に金属吸着官能基を化学的に導入することも行われている。
- [0004] 金属吸着材の金属吸着能は、その化学構造とは別に素材の形状によっても大きく影響される。樹脂はその性質からビーズ状に成型されることが多く、ビーズ内部に含まれる官能基の割合が大きくなること、樹脂が疎水性を有し、樹脂内部への金属イオンや再生剤の拡散速度が低下する、最低吸着可能濃度が高くなる等の処理効率の

問題を抱えている。

[0005] また、金属吸着材の使用方法は素材の形状によっても限定される。樹脂系又は短断片に裁断された素材に金属吸着官能基をグラフト重合させた金属吸着材は、水中の金属除去処理をする場合、水層内へ金属吸着材を投入して金属を吸着させた後、遠心又はろ過して金属吸着材を回収する方法又はカラムでの使用に限定される。また、素材の粒子の大きさが小さいと濾過性が低下し大量の水処理には適さない。

[0006] 金属除去又は捕獲を目的とする処理、特に水の軟化、産業廃水からの有害金属の除去、汚染土壌からの有害金属の除去又は有益金属の捕獲等の場合は、処理対象となる量や面積の規模が大きく、使用する金属吸着材も大量に必要となる。従って、これらの目的には用いる金属吸着材は吸着能が高く、安価かつ再生利用可能なものが望ましい。

[0007] 金属吸着性官能基としてのリン酸基は、1)リン酸基1つで2価金属イオンを吸着できるため金属吸着量が大きい、2)酸性側で水素イオンを遊離しやすいので金属吸着が可能な溶液pH範囲が広い、3)金属吸着が可能な最低金属イオン濃度が低いといった特長がある。また、担体としてのセルロースは、1)繊維自身が高い剛性を有する、2)大部分の官能基が繊維表面に表出される、3)加工性に富むといった特長がある。

これらの点から、天然素材を担体としたリン酸エステル基を有する金属吸着材が注目されている。例えば、セルロースリン酸エステルを重金属及び放射性金属の除去に用いるもの(特許文献1)、セルロースリン酸エステルの製造に際し、硫黄粉末を用い繊維の機械強度を高める方法(特許文献2)、セルロース及び澱粉のリン酸エステル、酢酸エステル、安息香酸エステルを水からの重金属除去に用いるもの(特許文献3)、カルバミド基およびリン酸エステル基を有するセルロースからなるフィルタを飲料水から硬性化成分又は重金属の除去に用いるもの(特許文献4)等が知られている。

[0008] しかしながら、これらは金属吸着能力又は経済性の面から十分なものではなく、更に金属吸着能、金属反応速度、機械的強度、加工性、適用範囲、再利用性等にすぐれた安価な金属吸着材の開発が強く望まれている。

セルロースは天然セルロースであるI型からIV型までの4種の形で存在し、上記のように天然セルロースをリン酸エステル化したセルロースリン酸エステルは知られているが、セルロースIIのリン酸エステル化合物は知られていない。

特許文献1:ロシア特許第2096082号公報 C1

特許文献2:国際公開第99/28372号パンフレット

特許文献3:ドイツ特許出願公開第19859746号公報 A

特許文献4:特表2003-500199号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、溶液中の金属イオンに対する吸着能、吸着速度、機械的強度、加工性に優れ、適用範囲の広い、再利用性に優れた金属吸着化合物、その製造法、これらを用いた金属吸着材及び該吸着材を用いた金属吸着装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討したところ、セルロースIIを原料として得られる新規なセルロースIIリン酸エステルが、公知のセルロースIIリン酸エステルよりも高い金属吸着能及び高い透水性能を有し、かつ再生利用可能であることを見出した。さらに、当該セルロースIIリン酸エステルに予め金属を吸着させておくと、亜硫酸イオン、フッ素イオン等の陰イオン吸着材として有用であることも見出した。
- [0011] すなわち、本発明は、一部がカルバミド化(アミノメタン酸エステル構造)されていてもよいセルロースIIのリン酸エステル化合物を提供するものである。

また、本発明は、一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIにリンの酸化物、リン酸のハロゲン化物、リン酸又はその塩を反応させることを特徴とする一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIのリン酸エステルの製造法を提供するものである。

更に、本発明は、一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIのリン酸エステルを含有する金属吸着材及び該金属吸着材を有することを特徴とする金属吸着装置を提供するものである。

更に、本発明は、一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIのリン酸エステル金属塩を含有する陰イオン吸着材を提供するものである。

発明の効果

- [0012] 本発明の一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIのリン酸エステルは、単位重量あたりの金属吸着能及び吸着速度が高い金属吸着材であって、更に、透水性に優れており、水等の軟水化効果に優れ及び排水等から重金属を極めて効率的に除去し、加工性に優れ、種々の形状とすることができ適用範囲が広く、容易に再利用することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]セルロースIIリン酸エステル及びセルロースIリン酸エステルの赤外吸収スペクトルを示す図である。
- [図2]pH4.73における、本発明のセルロースIIリン酸エステル及びセルロースIリン酸エステルの金属(銅)吸着量の経時変化を比較した図である。
- [図3]本発明のセルロースIIリン酸エステル及びセルロースIリン酸エステルの中和滴定曲線を示す図である。
- [図4]本発明のセルロースIIリン酸エステルの透水性を示す図である。
- [図5]本発明の金属吸着材がカラムに充填された金属吸着装置を示す図である。
- [図6]図6は、本発明の金属吸着材を袋状にした金属吸着装置を示す図である。
- [図7]本発明の金属吸着材を貯水槽内部に設置した金属吸着装置を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 本発明のリン酸エステルは、セルロースIリン酸エステルでなくセルロースIIリン酸エステルである。通常天然セルロースは、セルロースIであり、このセルロースIをアルカリ処理、液体アンモニア処理、グリセリン処理等を行うと、それぞれセルロースII、セルロースIII又はセルロースIVに変化することが知られており、本発明においては、このうちセルロースIIを原料とするものである。

本発明の一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIリン酸エステルは、一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIにリンの酸化物、リン酸のハロゲン化物、リン酸又はその塩を単独又は組合せて反応させることにより製造される。

- [0015] 本発明で使用する原料セルロースIIは、セルロースIをアルカリ処理して結晶転移することによっても製造される。ここで使用するアルカリとしては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；トリエタノールアミン等のアルカノールアミン；アンモニア等が挙げられ、アルカリ金属水酸化物が好ましい。アルカリは、セルロースI 1gに対して0.0005～1モル、更に0.002～0.25モル加えるのが好ましい。反応はアルカリ水溶液を用いるのが好ましく、使用するアルカリ水溶液の濃度は、0.5～10mol/L、更に2～10mol/Lが好ましい。反応温度は-20～150℃、更に4～130℃であるのが好ましく、反応時間は、0.1～50時間、更に1～30時間であるのが好ましい。
- [0016] また、原料であるセルロースIIは、種々の形態を有する天然セルロース素材をアルカリ処理して得られたセルロースII素材を用いることもできる。そのような天然セルロース素材としては、セルロースIの含有率が天然素材によって異なるが、微結晶セルロース、綿、木材系パルプ、ケナフや麻等を処理して得られたセルロース繊維、脱脂綿、コットンリンター、綿糸、綿編布、綿織布、濾紙、小木片、大鋸屑等が挙げられる。
- [0017] セルロースIIのリン酸エステル化に使用するリンの酸化物及びリン酸のハロゲン化物としては、三酸化リン、四酸化リン、五酸化リン、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン等が挙げられる。また、リン酸としては、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸（リン酸と記載することもある）、三リン酸、四リン酸等が挙げられる。塩としては、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩、アルカリ金属塩等が挙げられる。具体的には、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム等が挙げられる。これらのリンの酸化物、リン酸のハロゲン化物、リン酸又はその塩のうち、オキシ塩化リン、リン酸、リン酸水素二アンモニウム等が好ましい。
- [0018] セルロースIIとリンの酸化物、リン酸のハロゲン化物、リン酸又はその塩との反応の反応比率は、セルロースII 1gに対してリンの酸化物、リン酸のハロゲン化物、リン酸又はその塩が0.0007～0.06モル、更に0.003～0.04モルであるのが好ましい。反応温度は100～300℃、更に120～220℃であるのが好ましく、反応時間は0.5

〜8時間、更に1〜4時間であるのが好ましい。

[0019] また、一部がカルバミド化されたセルロースIIリン酸エステルを得るには、セルロース残基の水酸基の一部がカルバミド化されたセルロースIIを前記と同様の条件でリン酸エステル化すればよい。一部がカルバミド化されたセルロースIIは、例えばセルロースIIに尿素を反応させることにより得られる。また、セルロースIIのリン酸エステル化反応時に、尿素を並存させることにより、一部がカルバミド化されたセルロースIIリン酸エステルを製造してもよい。カルバミド化のための尿素の使用量は、セルロースII 1gに対して0.005〜0.3モル、更に0.02〜0.15モルであるのが好ましい。反応終了後は、通常水洗、乾燥すればよい。

[0020] このように、セルロースII素材を原料として用いてリン酸エステル化した場合には、前記のように編布、織布等の形態を保持したセルロースIIのリン酸エステルが得られる。また、一部がカルバミド化されたセルロースIIを用いて、又はセルロースIIに尿素を共存させて、リン酸エステル化すれば、一部がカルバミド化されたセルロースIIのリン酸エステルが得られる。ここで、リン酸化率は、金属吸着能の点からリン含量として3〜20% (重量百分率)、特に8〜20% (重量百分率) が好ましい。

また、一部がカルバミド化されてもよいセルロースIIのリン酸エステルのカルミド化率は、窒素含量として0〜6.8% (重量百分率) が好ましい。

[0021] 本発明のセルロースIIリン酸エステルは、金属吸着官能基としてリン酸基を有し、カルボキシル基やスルホン酸基を吸着官能基として有する陽イオン交換樹脂金属吸着材より金属吸着性に優れる。すなわち、弱酸性の陽イオン交換官能基であるカルボキシル基の水酸基はアルカリ性から弱酸性領域において解離するので酸性溶液中の金属イオンを吸着できず、また、スルホン酸基への吸着はナトリウムやカリウムといった1価の塩が主であり、2価の金属イオンをほとんど吸着できない。更に、陽イオン交換官能基は2価の金属イオンを2つの官能基で吸着するので、1) 吸着速度が遅い、2) 単位重量あたりの吸着能力が低下する等の問題点がある。また、キレート樹脂と呼ばれる金属吸着材はアミノ基又はイミノ基等の窒素のローンペアーを2つ以上含んだものが多く、2価金属イオンの中でも重金属の吸着に限定され、カルシウムやマグネシウム等のアルカリ土類金属の吸着をしないという長所のあるものがあるが、これは

同時にカルシウムやマグネシウムを除去することが目的である軟水処理には用いることができないという短所でもある。

[0022] しかしながら、本発明のセルロースIIリン酸エステルの金属吸着官能基はリン酸基であって、1官能基の中に隣り合った2つの水酸基を有し、1官能基単独で2価の金属イオンを吸着できるので、吸着速度が速く、更にリン酸基は酸性領域でも官能基中の水素が解離するので酸性溶液中の金属イオンを除去できる。また、1価のアルカリ金属、2価のアルカリ土類金属、更には遷移金属の種類を問わず吸着が可能であるため軟水処理だけでなく重金属除去を目的とした排水処理又はその両者の複合処理にも対応可能である。

[0023] 後記実施例に示すように、本発明のセルロースIIリン酸エステルは、驚くべきことに、セルロースIリン酸エステルに比べて優れた金属吸着能を有する。また、本発明のセルロースIIリン酸エステルは、セルロースIリン酸エステルに比べて透水性能においても優れている。更に、本発明のセルロースIIリン酸エステルは、再利用性も良好である。これらのことから、本発明のセルロースIIリン酸エステルは、セルロースIリン酸エステルに比べて、水溶液中の金属を吸着するための素材、すなわち金属吸着材として優れていることを意味する。

[0024] また、本発明のセルロースIIリン酸エステルは陽イオンのみを吸着するが、セルロースIIリン酸エステルに予め金属イオンを反応させて得られた金属塩は、陰イオン吸着材として利用することができる。ここで、金属イオンとしては、鉄イオン、アルミニウムイオン、クロムイオン、セレンイオン、錫イオン、ランタンイオン等の3価以上の陽イオンが挙げられる。また、吸着できる陰イオンとしては、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硼弗酸イオン、亜砒酸イオン、亜セレン酸イオン、シアン酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン等が挙げられる。ここで、セルロースIIリン酸エステル金属塩は、一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIリン酸エステルに金属ハロゲン化物等を反応させることにより製造できる。セルロースIIリン酸エステル金属塩は、セルロースIIリン酸エステルと同様、以下の種々の形状とすることができ、また、種々の形態の陰イオン吸着装置に装備することができる。

[0025] 天然由来のセルロースII素材を原料とする本発明のセルロースIIリン酸エステルは、

形状が編布、織布、不織布、小塊状、粉状、紙状、糸状、繊維状、綿状等であって、金属吸着材として使用するのに加工性に極めて優れていて好適である。金属吸着材の金属吸着能は、吸着性官能基の種類のみではなく、その形状によっても大きく影響され、本発明の金属吸着材は編布、織布、不織布、紙状、糸状、繊維状又は綿状の形状であるのが好ましい。例えば、セルロースII繊維の編布又は織布をリン酸化した場合、セルロースII繊維の表面にリン酸基が局在するので、陽イオン交換樹脂ビーズのような吸着能力に影響する粒径、透湿性等の諸因子が排除され好ましい。また、セルロースII繊維の編布、織布は、その網目穴の部分で液体を透過しつつ繊維上のリン酸基と接触して金属を吸着する一方、網目の繊維同士が重なった部分により機械的な強度をもっている。そのため、水圧を負荷するような水処理においても素材の破壊無しに高速に液体の濾過に使用できる。一般に高速に液体を濾過する場合、繊維径を太くするか編布又は織布の網目を大きくする必要があるが、金属吸着官能基として吸着が速やかに起こるリン酸基を選定し、その支持体としてセルロースIIの編布又は織布状に加工したものを使用することにより化学的かつ物理学的に高速な水処理が可能になる。

このように本発明のセルロースIIリン酸エステルは、金属吸着能、透水性、再利用性だけでなく、種々の形状への加工性、機械的強度も良好であり、適用範囲の広い金属吸着材として有用である。

[0026] 本発明のセルロースIIリン酸エステルを含有する金属吸着材は、金属吸着能が優れていることを利用して、種々の形態の金属吸着装置に装備することができる。例えば、当該金属吸着材がカラムに充填されている金属吸着装置(図5);当該金属吸着材が袋状に加工された金属吸着バッグを有する金属吸着装置(図6);当該金属吸着材が筒状や布状に加工され貯水槽内部に設置されている金属吸着装置(図7)等が挙げられる。

実施例

[0027] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0028] 金属吸着量の測定法

金属吸着材の金属吸着量は、次の測定法により測定した。

10mmol/Lの金属水溶液VLに必要により小さく切断したWgの金属吸着材を加えて良く分散させ、室温(25℃)で24時間攪拌した後、該水溶液0.5mLを1.5mLのエッペンドルフ遠沈管に採り、12,000r/min(ローター半径約9cm)で10分間遠心して粉末を沈殿させてその上澄を得た。上澄XmLを採り、0.1mol/L硝酸YmLを加えて希釈倍率 $D[(X+Y)/X]$ 倍に希釈して原子吸光度法により溶液中の金属の濃度(C1)を測定した。同時に金属吸着材を加えない水溶液の金属の濃度(C0)も同様に測定し、次式によりセルロースリン酸エステル化合物1gあたりの金属吸着量(Ad mmol/g)を算出した。

$$Ad = (C0 - C1) \times D \times V / W$$

[0029] 製造例 高アルカリ処理によるセルロースIIの製造

(1)天然セルロース粉末(コットンリンター)10gに対して10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液100mLを加えて室温(25℃)で2時間攪拌した。その後、水洗してアルカリを除去し、水分をろ過除去し、更に、70℃で6時間乾燥させセルロースII素材Aを得た。

(2)ガラス容器に広げた綿布(タオル生地)10g(乾燥重量)に対して10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液20mLを注液して染み込ませ、室温(25℃)で2時間静置した。その後、水洗してアルカリを除去し、きつく絞って水分を除去し、更に、70℃で6時間乾燥させ、セルロースII素材Bを得た。

(3)約3cmに切断した天然セルロース繊維(ラミー)10gに対して10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液50mLを加えて室温(25℃)で2時間攪拌した。その後、水洗してアルカリを除去し、きつく絞って水分を除去し、更に、70℃で6時間乾燥させ、セルロースII素材Cを得た。

[0030] 実施例1

(1)セルロースII素材C 1gに対し、リン酸0.015mol、リン酸水素二アンモニウム0.02mol、尿素0.1molを水15.0mlに溶解させて調製したリン酸化薬液を加えてよく混ぜて室温(25℃)で1時間静置した後、90℃、6時間で完全に乾燥させた。次いで、150℃に加熱して2時間反応させ、その後、水洗・乾燥(70℃)し、セルロースIIリ

ン酸エステル(繊維)を得た。

(2)得られたセルロースIIリン酸エステル、天然セルロース繊維(ラミー)をリン酸エステル化して得たセルロースIリン酸エステル及びそれぞれの原料であるセルロースII、I(天然セルロース繊維(ラミー))を元素分析した結果は次のとおりであった。

セルロースIIリン酸エステル：C 22.01%、H 4.86%、N 2.65%、
P 14.6%

セルロースIリン酸エステル：C 34.35%、H 5.61%、N 1.34%、
P 6.6%

セルロースII : C 43.14%、H 6.43%

セルロースI : C 43.56%、H 6.30%

(3)得られたセルロースIIリン酸エステル及びセルロースIリン酸エステルの赤外吸収スペクトルを図1に示す。図1より、セルロースIIリン酸エステルでは、 3180cm^{-1} 、 1250cm^{-1} 、 940cm^{-1} 、 520cm^{-1} 付近に吸収を有し、 1355cm^{-1} 付近のピークの吸収強度がセルロースIリン酸エステルに比べて減少している点で明らかに異なる。

(4)得られたセルロースIIリン酸エステルの金属(銅)吸着量をセルロースIリン酸エステルキレート樹脂及びイオン交換樹脂と比較した。吸着平衡に達していない5時間後及び吸着平衡に達した24時間後の金属吸着量測定結果を表1(5時間)及び表2(24時間)に示す。

本発明のセルロースIIリン酸エステルは、吸着速度が速く、かつ優れた金属吸着性を有していた。

[0031] [表1]

素材	金属(銅)吸着量(mm ol/g)	溶液pH
セルロースIIリン酸エステル	3.58	5.82
セルロースIリン酸エステル* ¹	1.82	5.82
キレート樹脂(CR-20)* ²	0.60	5.82
イオン交換樹脂(WK-40)* ³	1.45	7.21

[0032] [表2]

素材	金属（銅）吸着量（mmol/g）	溶液 pH
セルロースⅡリン酸エステル	3.79	5.82
セルロースⅠリン酸エステル* ¹	1.86	5.82
キレート樹脂（CR-20）* ²	0.80	5.82
イオン交換樹脂（WK-40）* ³	2.31	7.21

注）*1:アルカリ処理を施さない天然セルロース粉末（ラミー）をリン酸エステル化して得たセルロースⅠリン酸エステル

*2:三菱化学株式会社製

*3:三菱化学株式会社製

[0033] (5) pH4.73における得られたセルロースⅡリン酸エステルと塩化銅水溶液との接触時間を変化させて金属の吸着量の時間変化を測定した結果を図2に示す。また、その他の金属の吸着量の測定結果を表3に示す。

重金属及びアルカリ土類金属に対し、セルロースⅡリン酸エステルは、セルロースⅠリン酸エステルに比べ約2倍の金属吸収能を有していることが分かる。

[0034] [表3]

金属種	最大吸着量（mmol/g）		初期 pH
	セルロースⅠリン酸エステル	セルロースⅡリン酸エステル	
重金属			
クロム	1.02	2.05	3.14
ニッケル	0.91	1.80	7.33
亜鉛	1.39	2.78	6.15
カドミウム	1.46	2.81	5.74
鉛	1.70	3.38	4.95
アルカリ土類金属			
カルシウム	1.50	3.08	5.83
マグネシウム	1.23	2.45	6.14

[0035] (6) 得られたセルロースⅡリン酸エステルとセルロースⅠリン酸エステルについて求めた中和滴定曲線を図3に示す。

[0036] 実施例2

セルロースII素材Bをガラス容器に綿布を広げ、実施例1で用いたと同じリン酸化薬液を染み込ませるように注液し、実施例1と同様の方法でリン酸化反応を行ってセルロースIIリン酸エステル素材(編布)を得た。

得られたセルロースIIリン酸エステルの金属(銅)吸着量は、pH4.73において1.39(mmol/g)と優れていたが、アルカリ未処理の綿布をリン酸エステル化して得られたセルロースIIリン酸エステルのそれは1.18mmol/gであった。

[0037] 実施例3.

セルロースII素材A 1gに対し、リン酸0.015mol、リン酸水素二アンモニウム0.020mol、尿素0.1molを水15.0mlに溶解させて調製したリン酸化薬液を加えてよく混ぜて室温(25℃)で1時間静置した後、90℃、6時間で完全に乾燥させた。次いで、150℃に加熱して2時間反応させ、その後、水洗・乾燥(70℃)させ、セルロースIIリン酸エステル(粉末)を得た。

得られたセルロースIIリン酸エステル素材(粉末)の金属(銅)吸着量は、4.73において2.32(mmol/g)と優れたものであったが、天然セルロース粉末をリン酸化し得られたセルロースIIリン酸エステルのそれは1.76(mmol/g)であった。

[0038] 実施例4

セルロースII素材Bをガラス容器に綿布を広げ、実施例3で用いたと同じリン酸化薬液を染み込ませるように注液し、実施例3と同様の方法でリン酸化反応を行ってセルロースIIリン酸エステルを得た。

得られたセルロースIIリン酸エステルの金属(銅)吸着量は、pH4.73において1.74mmol/gと優れたものであったが、綿布そのものをリン酸エステル化して得られたセルロースIIリン酸エステルのそれは1.30mmol/gであった。

[0039] 実施例5

セルロースII素材A 1gに対し、オキシ塩化リン0.18molを加えて65℃に加熱してよく攪拌して反応させた後、水1mLを更に添加し、セルロースと化合したオキシ塩化リンから脱塩素を行ってセルロースIIリン酸エステルを得た。

得られたセルロースIIリン酸エステルの金属(銅)吸着量は、pH4.73において1.80mmol/Lと優れたものであったが、天然セルロース粉末(コットンリントー)をリン酸

化して得たセルロースIIリン酸エステルのはそれは1.50mmol/gであった。

[0040] 実施例6 透水性

セルロースIIリン酸エステル素材(実施例3)及びセルロースIIリン酸エステルの透水能力の比較をおこなった結果を図4に示す。

透水性測定

断面積 1cm^2 のカラムに金属吸着材1gを充填し、水圧を0〜0.06MPaに変化させたときの流出量(mL/s)を測定した。

セルロースIIリン酸エステルの透水性は、セルロースIIリン酸エステルに比較して優れていた。

[0041] 実施例7

実施例3で得られたセルロースIIリン酸エステル10gを0.1M塩化アルミニウム水溶液100mL(pH3.02)に入れ、25℃で1日振盪した。その後、1Lの水でよく洗浄し、50℃にて乾燥させた。この素材を100ppmのフッ化ナトリウム水溶液100mL(pH6〜7)に0.01g入れて、25℃で24時間振盪して反応させ、フッ素イオンを素材に吸着させた。回収した溶液を遠心して得た上澄中のフッ素イオンをイオンクロマトグラフ法により測定し、反応の前後のフッ素イオン濃度よりフッ素イオンの吸着量を得た。アルミニウムイオンが吸着したセルロースIIリン酸エステルへのフッ素イオンの素材1g当たりの吸着量は1.14mmol/gであった。

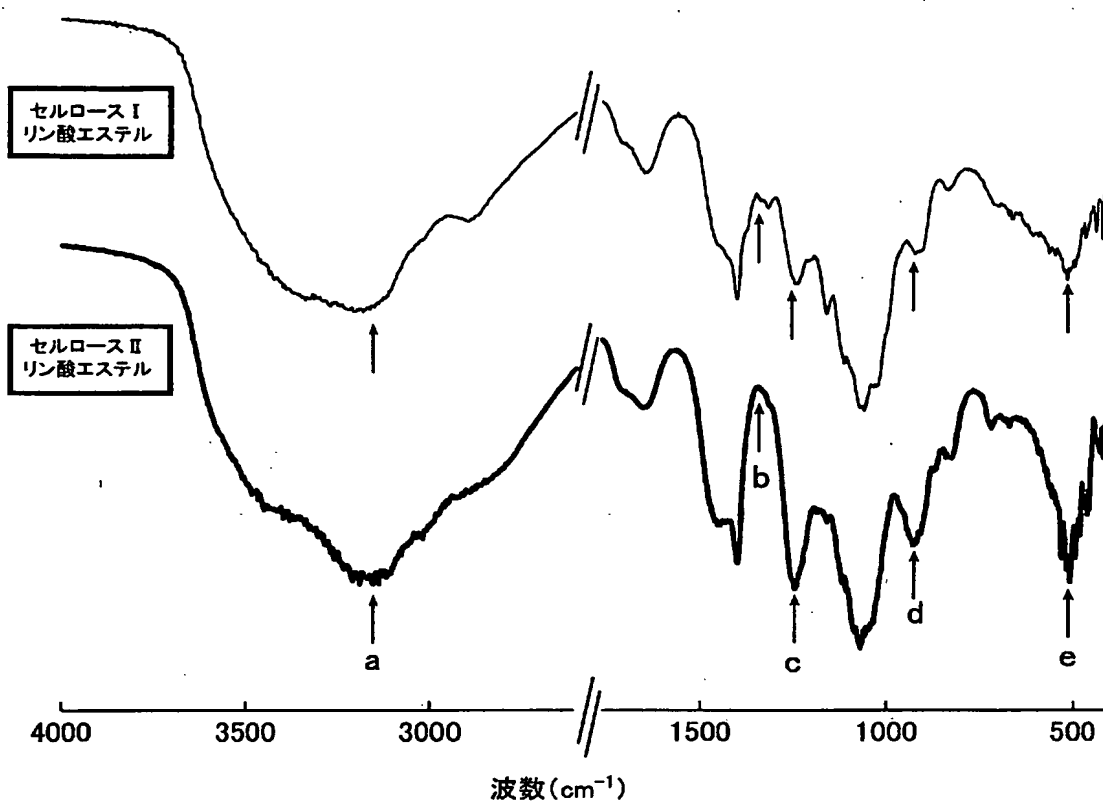
[0042] 実施例8

実施例3で得られたセルロースIIリン酸エステル10gを0.1M塩化第II鉄水溶液100mL(pH1.66)に入れ、25℃で1日振盪した。その後、1Lの水でよく洗浄し、50℃にて乾燥させた。この素材を5mMの亜砒酸カリウム水溶液30mL(pH10.01)に0.05g入れて、25℃で24時間振盪して反応させ、亜砒酸イオンを素材に吸着させた。回収した溶液を遠心して得た上澄中の亜砒酸イオンをプラズマ発光分析法(ICP)により測定し、反応の前後の亜砒酸イオン濃度より亜砒酸イオンの吸着量を得た。鉄イオンが吸着したセルロースIIリン酸エステルへの亜砒酸イオンの素材1g当たりの吸着量は0.3mmol/gであった。

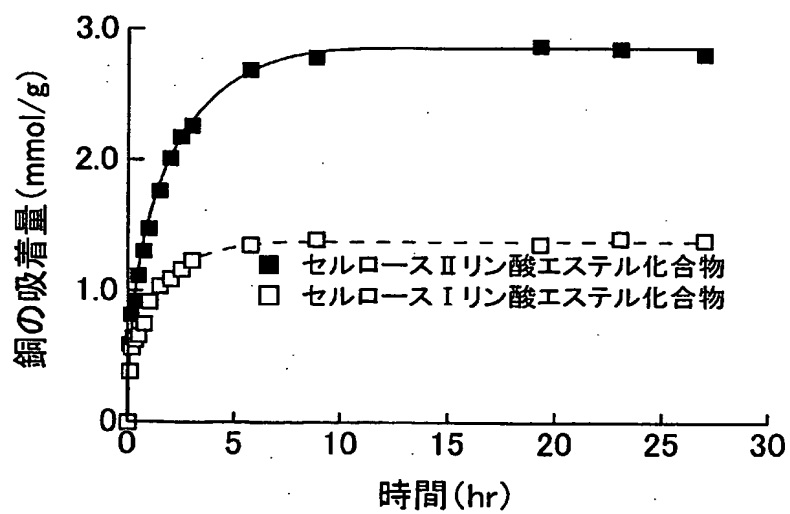
請求の範囲

- [1] 一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIのリン酸エステル。
- [2] 一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIにリンの酸化物、リン酸のハロゲン化物、リン酸又はその塩を反応させることを特徴とする一部がカルミド化されていてもよいセルロースのIIリン酸エステルの製造法。
- [3] 一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIのリン酸エステルを含有する金属吸着材。
- [4] 一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIのリン酸エステルを含有する金属吸着材を有することを特徴とする金属吸着装置。
- [5] 前記金属吸着材がカラムに充填されている請求項4記載の金属吸着装置。
- [6] 前記金属吸着材が袋状に加工されている請求項4記載の金属吸着装置。
- [7] 前記金属吸着材が筒状又は布状に加工され貯水槽内部に設置されている請求項4記載の金属吸着装置。
- [8] 一部がカルバミド化されていてもよいセルロースIIのリン酸エステル金属塩を含有する陰イオン吸着材。

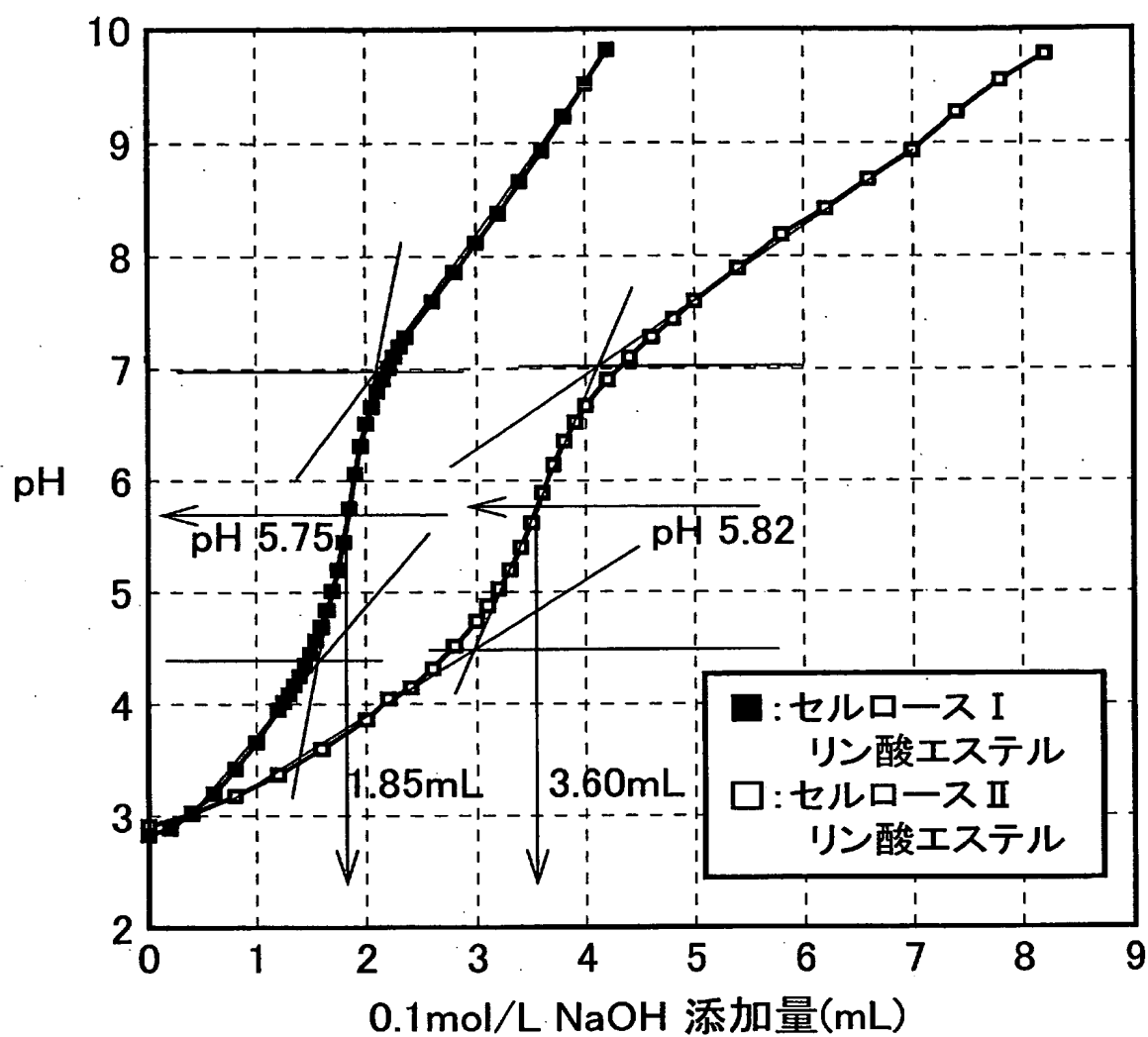
[図1]



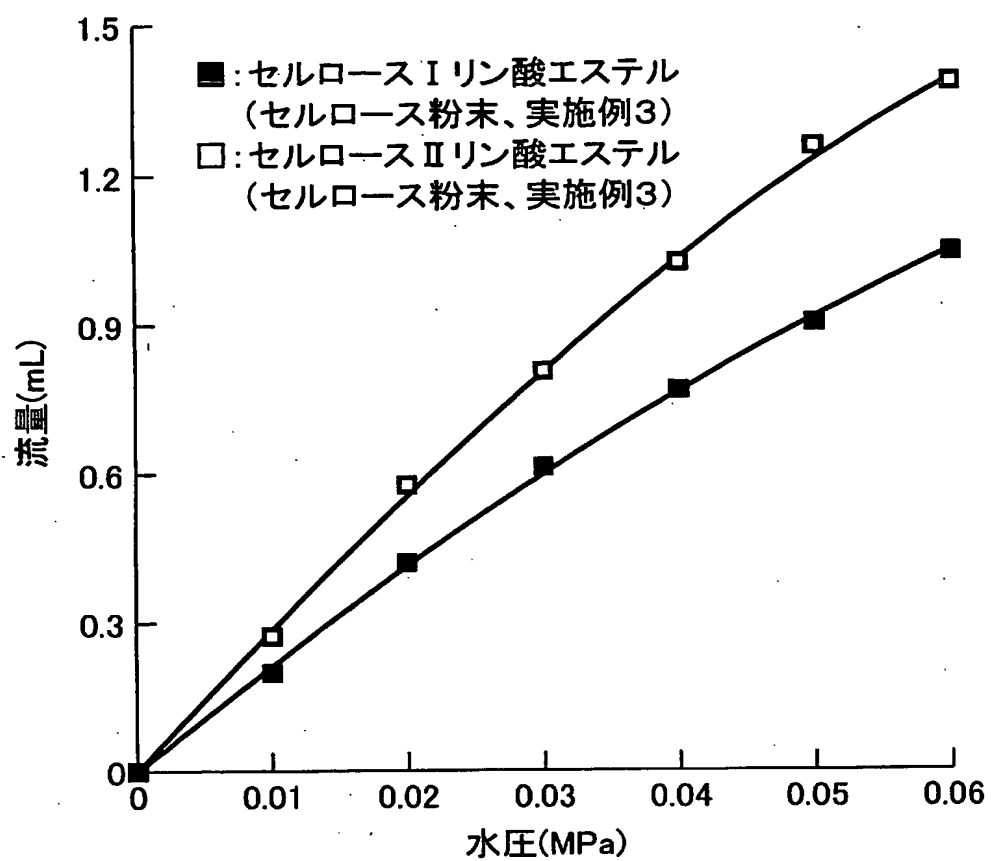
[図2]



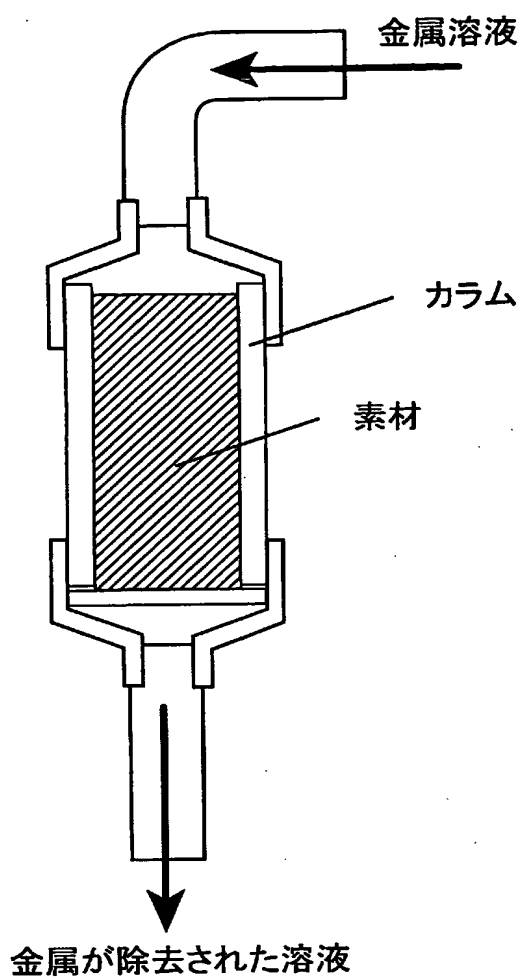
[図3]



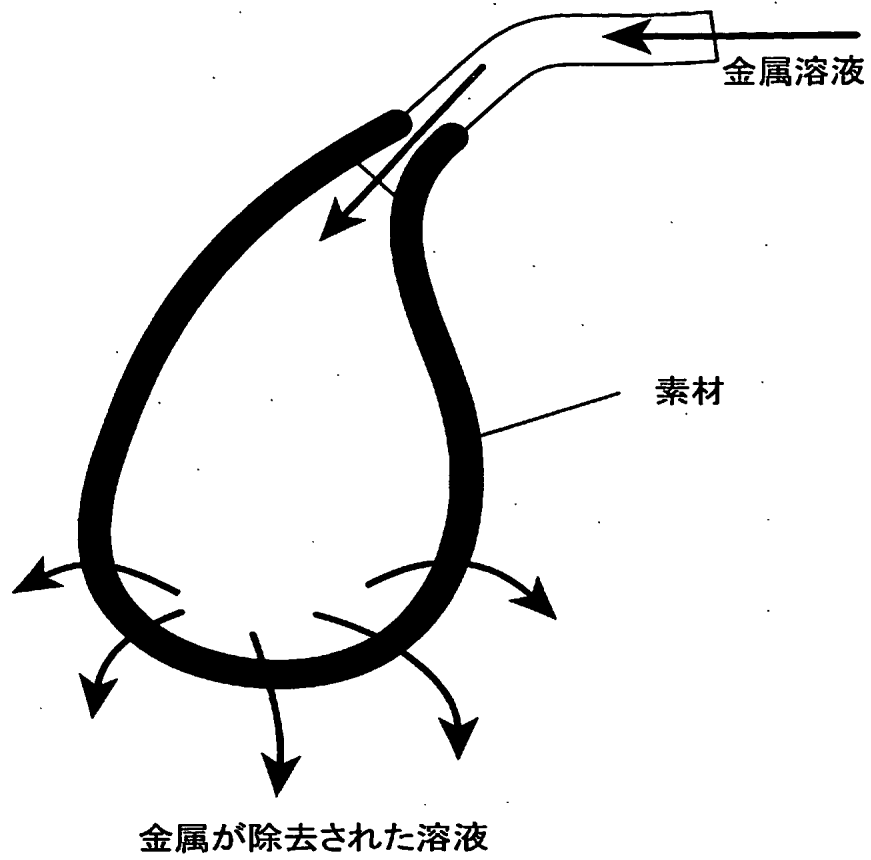
[図4]



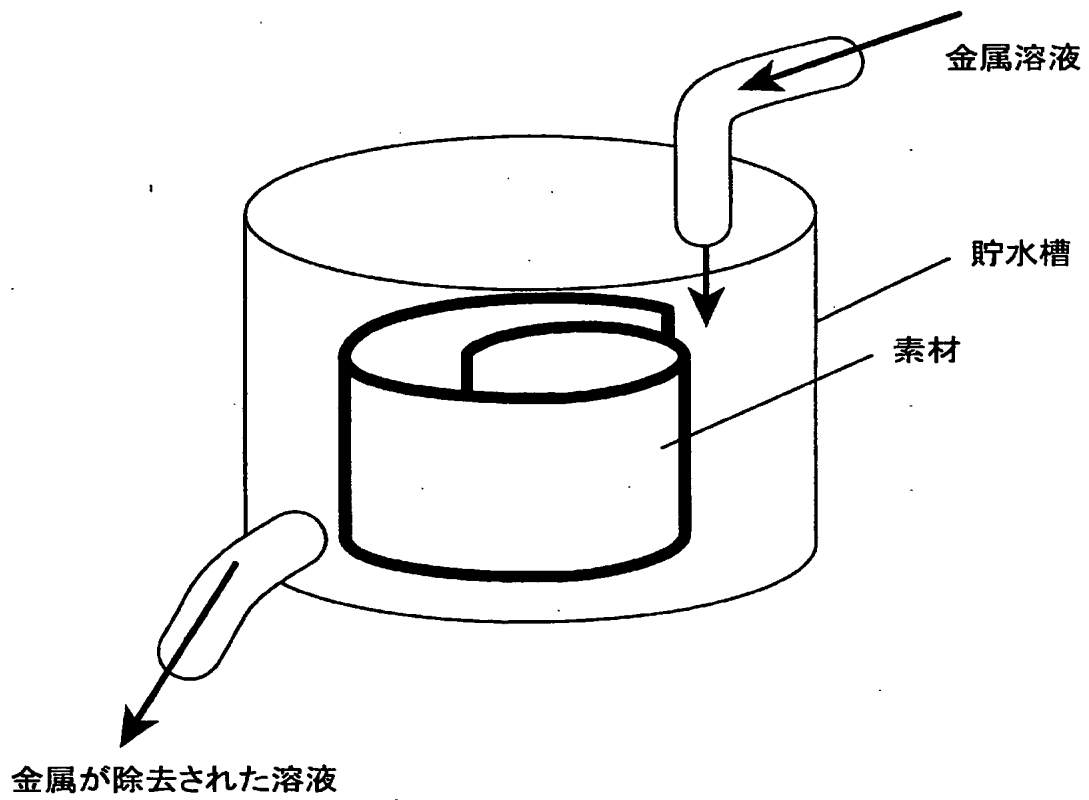
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08B5/00, B01J20/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08B5/00, B01J20/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS, ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-522301 A (Fraunhofer-Gesellschaft zur Forderung der angewandten Forschung e.V.), 13 November, 2001 (13.11.01), Full text & WO 1998/048933 A1 & CA 2282432 A & EP 979143 A1	1-8
A	JP 2003-225559 A (Japan Science and Technology Corp.), 12 August, 2003 (12.08.03), Full text (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December, 2004 (20.12.04)

Date of mailing of the international search report

11 January, 2005 (11.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015501

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-298202 A (Kaneka Corp.), 10 November, 1998 (10.11.98), Claims; Par. Nos. [0012] to [0013] (Family: none)	1-8
A	JP 6-82435 A (Kanebo, Ltd.), 22 March, 1994 (22.03.94), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 60-210601 A (Neste Oy), 23 October, 1985 (23.10.85), Claims & DE 3508611 A & FR 2560882 A & GB 2155479 A & US 4567255 A & CA 1238042 A	1-8
A	US 3658790 A (KIMBERLY-CLARK CORP.), 25 April, 1972 (25.04.72), Full text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08B5/00, B01J20/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08B5/00, B01J20/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L, CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-522301 A(フ라운ホーファーゲゼルシャフト ツル フェルデメルング デル アンゲヴァン ンテン フォルシュング エー ファウ)2001. 11. 13, 全文 & WO 1998/048933 A1 & CA 2282432 A & EP 979143 A1	1-8
A	JP 2003-225559 A(科学技術振興事業団)2003. 08. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-298202 A(鐘淵化学工業株式会社)1998. 11. 10, 特許請求の範 囲, 【0012】 - 【0013】 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 12. 2004

国際調査報告の発送日

11. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 政立

4C

8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-82435 A(鐘紡株式会社) 1994. 03. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 60-210601 A(ネステ・オー・ワイ) 1985. 10. 23, 特許請求の範囲 & DE 3508611 A & FR 2560882 A & GB 2155479 A & US 4567255 A & CA 1238042 A	1-8
A	US 3658790 A(KIMBERLY-CLARK CORPORATION) 1972. 04. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-8